

**WATER-BASE VINYLIDENE FLUORIDE COPOLYMER DISPERSION, WATER-BASE VINYLIDENE FLUORIDE SEED POLYMER DISPERSION, AND THEIR PRODUCTION****Publication number:** JP8067795**Publication date:** 1996-03-12**Inventor:** TSUDA NOBUHIKO; IWAKIRI RYUJI; YONEI YASUSHI; IMOTO KATSUHIKO; SHIMIZU YOSHIKI; ARAKI TAKAYUKI; KONDO MASAHIRO**Applicant:** DAIKIN IND LTD**Classification:****- international:** **C08F214/22; C08L51/00; C08L51/06; C08F214/00; C08L51/00;** (IPC1-7): C08F2/44; C08L27/16; C08F2/26; C08F214/22; C08F216/14; C08F220/62; C08F228/02; C08L27/16**- european:** C08F214/22; C08L51/00B; C08L51/06**Application number:** JP19940207359 19940831**Priority number(s):** JP19940207359 19940831**Also published as:**EP0779335 (A1)  
WO9606887 (A)  
US5804650 (A1)  
EP0779335 (A4)  
EP0779335 (B1)**Report a data error he****Abstract of JP8067795**

**PURPOSE:** To obtain a water-base vinylidene fluoride copolymer dispersion improved in settling stability resistances to water and chemicals, and gloss by subjecting vinylidene fluoride and a specific reactive emulsifier to emulsion polymn. **CONSTITUTION:** A water-base vinylidene fluoride copolymer dispersion having a solid content of 30-60wt.% and an average particle size of 200nm or lower is obtd. by subjecting vinylidene fluoride and at least one reactive emulsifier selected from among compds. of formulas I to IV (wherein (a) is 1-10; Y is SO<sub>3</sub> M or COOM; M is H, NH<sub>4</sub>, or an alkali metal; X is F or CF<sub>3</sub> (b) is 1-5; (c) and (d) are each 1-10; (e) is 0-10; and (f) is 1-10) to emulsion polymn. in an aq. medium in the presence of a polymn. initiator in an amt. of 0.005-1.0wt.% per water under a pressure of 1.0-50kgf/cm<sup>2</sup> for 5-100hr.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**BEST AVAILABLE COPY**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-67795

(43) 公開日 平成8年(1996)3月12日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 27/16	L G G			
	L G J			
C 0 8 F 2/26	MBM			
	MBU			
	MCB			

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-207359

(22) 出願日 平成6年(1994)8月31日

(71) 出願人 000002853

ダイキン工業株式会社

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号

梅田センタービル

(72) 発明者 津田 暢彦

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン  
工業株式会社淀川製作所内

(72) 発明者 岩切 龍治

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン  
工業株式会社淀川製作所内

(74) 代理人 弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビニリデンフルオライド系共重合体水性分散液、ビニリデンフルオライド系シード重合体水性分散液およびそれらの製法

(57) 【要約】

【目的】 共重合体の平均粒子径が200nm以下と小さく、固形分濃度が30～60重量%と高く、沈降安定性に優れたビニリデンフルオライド(VdF)系共重合体水性分散液、シード重合体の平均粒子径が250nm以下と小さく、固形分濃度が30～60重量%と高く、沈降安定性に優れたVdF系シード重合体水性分散液およびそれらの製法を提供する。

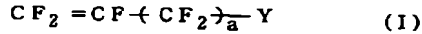
【構成】 VdF単量体と反応性乳化剤とを乳化重合させるか、またはVdF単量体と反応性乳化剤を乳化重合させてえられた粒子の存在下にエチレン性不飽和単量体をシード重合する。

1

【特許請求の範囲】

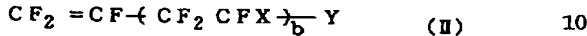
【請求項1】 ビニリデンフルオライド単量体と、一般式(1)：

【化1】



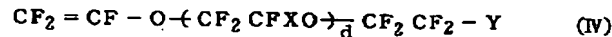
【式中、aは1～10の整数、YはSO<sub>2</sub>、MまたはCOOM(MはH、NH<sub>4</sub>、またはアルカリ金属)である】、一般式(II)：

【化2】



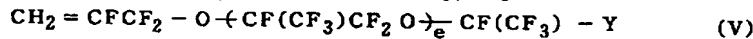
10

\*



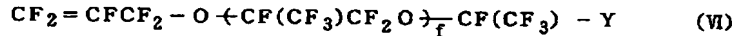
【式中、XはFまたはCF<sub>3</sub>、dは1～10の整数、YはSO<sub>2</sub>、MまたはCOOM(MはH、NH<sub>4</sub>、またはアルカリ金属)である】、一般式(V)：

【化5】



【式中、eは0または1～10の整数、YはSO<sub>2</sub>、MまたはCOOM(MはH、NH<sub>4</sub>、またはアルカリ金属)である】および一般式(VI)：

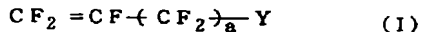
【化6】



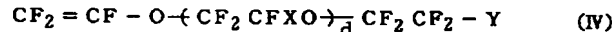
【式中、fは1～10の整数、YはSO<sub>2</sub>、MまたはCOOM(MはH、NH<sub>4</sub>、またはアルカリ金属)である】よりなる群から選ばれた少なくとも1種の反応性乳化剤とのビニリデンフルオライド系共重合体の水性分散液の固形分濃度が30～60重量%であり、かつ該共重合体の平均粒子径が200nm以下であることを特徴とするビニリデンフルオライド系共重合体水性分散液。

【請求項2】 ビニリデンフルオライド単量体と反応性乳化剤とを乳化重合させてビニリデンフルオライド系共重合体の水性分散液を製造するに際して、該反応性乳化剤として、一般式(1)：

【化7】

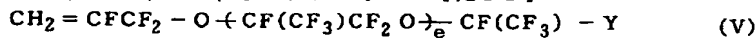


【式中、aは1～10の整数、YはSO<sub>2</sub>、MまたはCOOM(MはH、NH<sub>4</sub>、またはアルカリ金属)である】、一般式(II)：



【式中、XはFまたはCF<sub>3</sub>、dは1～10の整数、YはSO<sub>2</sub>、MまたはCOOM(MはH、NH<sub>4</sub>、またはアルカリ金属)である】、一般式(V)：

【化11】



【式中、eは0または1～10の整数、YはSO<sub>2</sub>、MまたはCOOM(MはH、NH<sub>4</sub>、またはアルカリ金属)である】および一般式(VI)：

【化12】



【式中、fは1～10の整数、YはSO<sub>2</sub>、MまたはCOOM(MはH、NH<sub>4</sub>、またはアルカリ金属)である】よりなる群から選ばれた少なくとも1種の水に対して0.0001～10重量%用い、かつ該水性分散液の固形分濃度が30～60重量%、該共重合体の平均粒子径を200nm以下に調製することを特徴とするビニリデン

2

\*【式中、XはFまたはCF<sub>3</sub>、bは1～5の整数、YはSO<sub>2</sub>、MまたはCOOM(MはH、NH<sub>4</sub>、またはアルカリ金属)である】、一般式(III)：

【化3】



【式中、XはFまたはCF<sub>3</sub>、cは1～10の整数、YはSO<sub>2</sub>、MまたはCOOM(MはH、NH<sub>4</sub>、またはアルカリ金属)である】、一般式(IV)：

【化4】

※カリ金属)である】、一般式(V)：

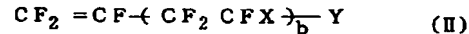
【化5】

★ある】および一般式(VI)：

【化6】

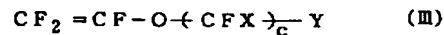
☆OM(MはH、NH<sub>4</sub>、またはアルカリ金属)である】、一般式(II)：

【化8】



【式中、XはFまたはCF<sub>3</sub>、bは1～5の整数、YはSO<sub>2</sub>、MまたはCOOM(MはH、NH<sub>4</sub>、またはアルカリ金属)である】、一般式(III)：

【化9】



【式中、XはFまたはCF<sub>3</sub>、cは1～10の整数、YはSO<sub>2</sub>、MまたはCOOM(MはH、NH<sub>4</sub>、またはアルカリ金属)である】、一般式(IV)：

【化10】

◆カリ金属)である】、一般式(V)：

【化11】

\*ある】および一般式(VI)：

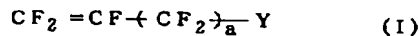
【化12】

フルオライド系共重合体水性分散液の製法。

【請求項3】 ビニリデンフルオライド系共重合体粒子の存在下にエチレン性不飽和単量体を乳化重合させてえられるビニリデンフルオライド系シード重合体の水性分散液において、該ビニリデンフルオライド系共重合体がビニリデンフルオライド単量体と一般式(1)：

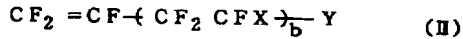
3

【化13】

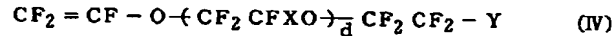


〔式中、aは1～10の整数、YはSO、MまたはCOOM (MはH、NH、またはアルカリ金属)である〕、一般式(II)：

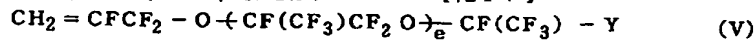
【化14】



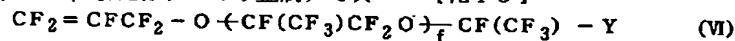
〔式中、XはFまたはCF、bは1～5の整数、Yは\*



〔式中、XはFまたはCF、dは1～10の整数、YはSO、MまたはCOOM (MはH、NH、またはアルカリ金属)である〕、一般式(V)：



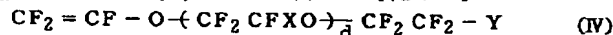
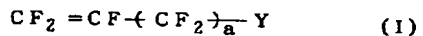
〔式中、eは0または1～10の整数、YはSO、MまたはCOOM (MはH、NH、またはアルカリ金属)である〕、一般式(VI)：



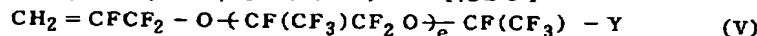
〔式中、fは1～10の整数、YはSO、MまたはCOOM (MはH、NH、またはアルカリ金属)である〕よりなる群から選ばれた少なくとも1種の反応性乳化剤との共重合体であって、該シード重合体の水性分散液の固形分濃度が30～60重量%であり、かつ該シード重合体の平均粒子径が250nm以下であることを特徴とするビニリデンフルオライド系シード重合体水性分散液。

【請求項4】 ビニリデンフルオライド系共重合体粒子の存在下にエチレン性不飽和単量体を乳化重合させてビニリデンフルオライド系シード重合体の水性分散液を製造するに際して、該ビニリデンフルオライド系共重合体を、ビニリデンフルオライド単量体と水に対して0.0001～10重量%の一般式(I)：

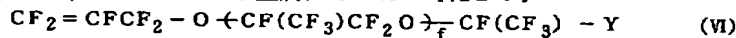
【化19】



〔式中、XはFまたはCF、dは1～10の整数、YはSO、MまたはCOOM (MはH、NH、またはアルカリ金属)である〕、一般式(V)：



〔式中、eは0または1～10の整数、YはSO、MまたはCOOM (MはH、NH、またはアルカリ金属)である〕、一般式(VI)：

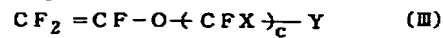


〔式中、fは1～10の整数、YはSO、MまたはCOOM (MはH、NH、またはアルカリ金属)である〕よりなる群から選ばれた少なくとも1種の反応性乳化剤とを乳化重合させて製造し、かつ該シード重合体水性分散液の固形分濃度を30～60重量%、該シード重合体の平均粒子径を250nm以下に調整することを特徴とするビニリデンフルオライド系シード重合体水性分散液の製法。

4

\* SO、MまたはCOOM (MはH、NH、またはアルカリ金属)である〕、一般式(III)：

【化15】

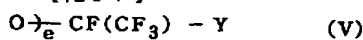


〔式中、XはFまたはCF、cは1～10の整数、YはSO、MまたはCOOM (MはH、NH、またはアルカリ金属)である〕、一般式(IV)：

【化16】

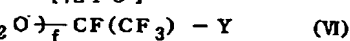
※カリ金属)である〕、一般式(V)：

【化17】



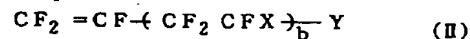
★ある〕および一般式(VI)：

【化18】



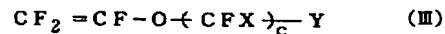
☆〔式中、aは1～10の整数、YはSO、MまたはCOOM (MはH、NH、またはアルカリ金属)である〕、一般式(II)：

【化20】



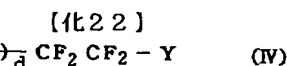
〔式中、XはFまたはCF、bは1～5の整数、YはSO、MまたはCOOM (MはH、NH、またはアルカリ金属)である〕、一般式(III)：

【化21】



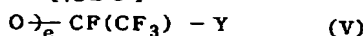
〔式中、XはFまたはCF、cは1～10の整数、YはSO、MまたはCOOM (MはH、NH、またはアルカリ金属)である〕、一般式(IV)：

【化22】



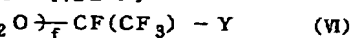
◆カリ金属)である〕、一般式(V)：

【化23】



\*ある〕および一般式(VI)：

【化24】



【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ビニリデンフルオライド系共重合体水性分散液、ビニリデンフルオライド系シード重合体水性分散液およびそれらの製法に関する。前記ビニリデンフルオライド系共重合体水性分散液および前記ビニリデンフルオライド系シード重合体水性分散液は、たとえば水性コーティング用塗料などに好適に用い

られうる。

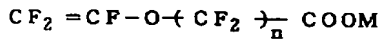
【0002】

【従来の技術】従来、各種建造物用の塗料としては耐水性、耐候性に優れているフッ素系塗料が用いられている。しかし、前記フッ素系塗料としては有機溶剤タイプのもものが多く、安全性や環境保護の観点から水性タイプのもものが要求されている。この水性タイプのフッ素系塗料のベースとなるフッ素系重合体水性分散液またはその製法としては多くの提案がなされている。

【0003】たとえば特公昭61-33848号公報では、

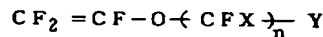
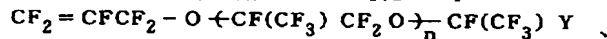
【0004】

【化25】



【0005】（式中、nは1～7の整数、Mはアミンまたはアルカリ金属）で示される重合性二重結合を有するフッ素系界面活性剤の存在下に、粒子径が0.02μmのビニリデンフルオライド-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン系含フッ素エラストマーの水性分散体の製法が記載されているが、小粒子径の水性分散体はえられてはいるものの、該分散体の該エラストマーの濃度は25重量%以下のために水性塗料用としては粘度調整剤による増粘効果が不足する点で不充分であり、さらに固形分濃度を増加させた際の分散体の安定性に関する記載が見あたらず、水性塗料としての記載もない。

【0006】また、特公平4-55441号公報では、水性媒体中においてフッ素系共重合体粒子の存在下にエチレン性不飽和単量体を乳化重合させる方法が、特開平3-7784号公報では、水性媒体中においてビニリデンフルオライド系共重合体の粒子の存在下にエチレン性不飽和単量体を乳化重合させる方法がそれぞれ記載されているが、これらはいずれもアクリル系モノマーをシード重合する記載はあるものの、シード重合に用いる種粒子の粒子径の制御に関する記載や反応性乳化剤を用い\*



【0012】〔式中、nは整数、YはSO<sub>2</sub>、MまたはCOOM（Mはアミン塩またはアルカリ金属）、XはFまたはCF<sub>3</sub>、である〕などをテトラフルオロエチレンと共重合させて、イオン交換膜として用いることが開示されているが、イオン交換膜をうるために、溶液重合などの例はあげられているが、水性媒体中における乳化重合の例はなく、水性塗料についての記載もない。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、共重合体の平均粒子径が200nm以下と小さく、水性分散

\*た種粒子をシード重合に使用する記載はない。さらに、50nm以下の種粒子を用いると、えられる水性分散体の粘度が高くなるために高固形分濃度の水性分散体はえられず、高剪断下で使用するときに凝析が生じるなどの問題点がある。

【0007】また、特公昭50-4396号公報では、アクリル系エマルジョンにおいて、重合時にアクリル酸を共重合し、生成したエマルジョンをアンモニアで中和することにより、50nm以下の平均粒子径をもつマイクロエマルジョンをうる方法が記載されているが、フッ素系オレフィン、とくにビニリデンフルオライド系モノマーの重合においては、アクリル酸などの非フッ素系カルボン酸モノマーが存在すると該重合が著しく阻害されるために、このような系におけるフッ素系オレフィンの重合は実現していない。

【0008】また、特公昭49-17858号公報では、線状飽和フッ素系弾性樹脂に架橋基を導入するために、側鎖に-COOH基を持つフッ素系ビニル化合物を共重合させる方法が記載されているが、水性分散体、該分散体中の粒子の粒子径制御、水性塗料についての記載はない。

【0009】また、「高分子論文集」第36巻、第11号、729～737頁（1979年）では、エマルジョン重合の際に各種界面活性剤を多量に使用すればポリマーの粒子が小さくなることが、さらにアクリル系モノマーの重合において陰イオン系界面活性剤と非イオン系界面活性剤との混合物を用いても陰イオン系界面活性剤を用いたときと同様の効果がえられることが記載されているが、該界面活性剤を多量に使うと、エマルジョン型塗料として塗膜を形成したときに、該界面活性剤が析出したり、塗膜の耐水性が低下するなどの悪影響が生じる。

【0010】また、特開平5-79249号公報、特開平5-85575号公報、特開平5-255222号公報では、

【0011】

【化26】

液の固形分濃度が30～60重量%と高い、沈降安定性に優れたビニリデンフルオライド系共重合体水性分散液、シード重合体の平均粒子径が250nm以下と小さく、シード重合体の水性分散液の固形分濃度が30～60重量%と高い、ビニリデンフルオライド系シード重合体水性分散液およびそれらの製法を提供し、さらにそれぞれの分散液を用いて製造された水性塗料に耐水性、耐候性、耐薬品性および高光沢の塗膜形成性を与えることにある。

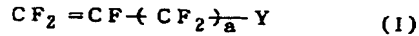
【0014】

7

【課題を解決するための手段】本発明は、ビニリデンフルオライド単量体と、一般式 (I) :

【0015】

【化27】



【0016】【式中、aは1~10の整数、YはSO<sub>2</sub>、MまたはCOOM (MはH、NH<sub>4</sub>、またはアルカリ金属)である】、一般式 (II) :

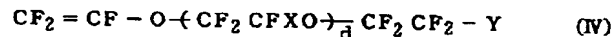
【0017】

【化28】

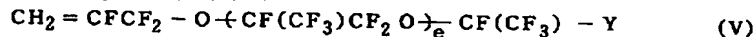


10

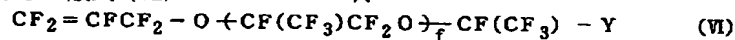
\*



【0022】【式中、XはFまたはCF<sub>3</sub>、dは1~10の整数、YはSO<sub>2</sub>、MまたはCOOM (MはH、NH<sub>4</sub>、またはアルカリ金属)である】、一般式 (V) :



【0024】【式中、eは0または1~10の整数、YはSO<sub>2</sub>、MまたはCOOM (MはH、NH<sub>4</sub>、またはアルカリ金属)である】および一般式 (VI) :



\* 【0023】

【化31】

★ 【0025】

【化32】

☆属)である】、一般式 (II) :

【0030】

【化34】

$$\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{CF}_2 \text{CFX} \xrightarrow{\text{b}} \text{Y} \quad (\text{II})$$

【0026】【式中、fは1~10の整数、YはSO<sub>2</sub>、MまたはCOOM (MはH、NH<sub>4</sub>、またはアルカリ金属)である】よりなる群から選ばれた少なくとも1種の反応性乳化剤とのビニリデンフルオライド系共重合体の水性分散液の固形分濃度が30~60重量%であり、かつ該共重合体の平均粒子径が200nm以下であることを特徴とするビニリデンフルオライド系共重合体水性分散液に関する。

【0027】また本発明は、ビニリデンフルオライド単量体と反応性乳化剤とを乳化重合させてビニリデンフルオライド系共重合体の水性分散液を製造するに際して、該反応性乳化剤として、一般式 (I) :

【0028】

【化33】

$$\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{CF}_2 \xrightarrow{\text{a}} \text{Y} \quad (\text{I})$$

【0029】【式中、aは1~10の整数、YはSO<sub>2</sub>、MまたはCOOM (MはH、NH<sub>4</sub>、またはアルカリ金

☆40

$$\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - \text{CF}_2 \text{CFXO} \xrightarrow{\text{d}} \text{CF}_2 \text{CF}_2 - \text{Y} \quad (\text{IV})$$

【0035】【式中、XはFまたはCF<sub>3</sub>、dは1~10の整数、YはSO<sub>2</sub>、MまたはCOOM (MはH、NH<sub>4</sub>、またはアルカリ金属)である】、一般式 (V) :

$$\text{CH}_2 = \text{CFCF}_2 - \text{O} - \text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2 \text{O} \xrightarrow{\text{e}} \text{CF}(\text{CF}_3) - \text{Y} \quad (\text{V})$$

【0037】【式中、eは0または1~10の整数、YはSO<sub>2</sub>、MまたはCOOM (MはH、NH<sub>4</sub>、またはアルカリ金属)である】および一般式 (VI) :

◆ 【0036】

【化37】

【0038】

【化38】

8

\* 【0018】【式中、XはFまたはCF<sub>3</sub>、bは1~5の整数、YはSO<sub>2</sub>、MまたはCOOM (MはH、NH<sub>4</sub>、またはアルカリ金属)である】、一般式 (III) :

【0019】

【化29】

$$\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - \text{CFX} \xrightarrow{\text{c}} \text{Y} \quad (\text{III})$$

【0020】【式中、XはFまたはCF<sub>3</sub>、cは1~10の整数、YはSO<sub>2</sub>、MまたはCOOM (MはH、NH<sub>4</sub>、またはアルカリ金属)である】、一般式 (IV) :

【0021】

【化30】

【0031】【式中、XはFまたはCF<sub>3</sub>、bは1~5の整数、YはSO<sub>2</sub>、MまたはCOOM (MはH、NH<sub>4</sub>、またはアルカリ金属)である】、一般式 (III) :

【0032】

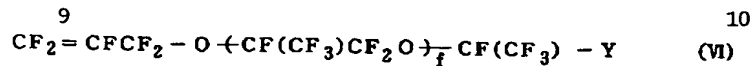
【化35】

$$\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - \text{CFX} \xrightarrow{\text{c}} \text{Y} \quad (\text{III})$$

【0033】【式中、XはFまたはCF<sub>3</sub>、cは1~10の整数、YはSO<sub>2</sub>、MまたはCOOM (MはH、NH<sub>4</sub>、またはアルカリ金属)である】、一般式 (IV) :

【0034】

【化36】

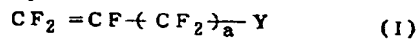


【0039】[式中、fは1～10の整数、YはSO、MまたはCOOM(MはH、NH、またはアルカリ金属)である]よりなる群から選ばれた少なくとも1種を水に対して0.00001～10重量%用い、かつ水性分散液の固形分濃度が30～60重量%、該共重合体の平均粒子径を200nm以下に調製することを特徴とするビニリデンフルオライド系共重合体水性分散液の製法に関する。

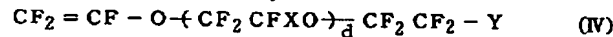
【0040】さらに本発明は、ビニリデンフルオライド系共重合体粒子の存在下にエチレン性不飽和単量体を乳化重合させてえられるビニリデンフルオライド系シード重合体の水性分散液において、該ビニリデンフルオライド系共重合体がビニリデンフルオライド単量体と一般式(I)：

【0041】

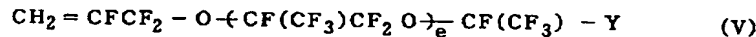
【化39】



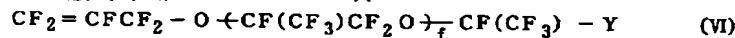
【0042】[式中、aは1～10の整数、YはSO、\*20



【0048】[式中、XはFまたはCF、dは1～10の整数、YはSO、MまたはCOOM(MはH、NH、またはアルカリ金属)である]、一般式(V)：



【0050】[式中、eは0または1～10の整数、YはSO、MまたはCOOM(MはH、NH、またはアルカリ金属)である]および一般式(VI)：

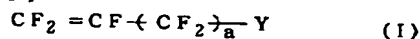


【0052】[式中、fは1～10の整数、YはSO、MまたはCOOM(MはH、NH、またはアルカリ金属)である]よりなる群から選ばれた少なくとも1種の反応性乳化剤との共重合体であって、該シード重合体の水性分散液の固形分濃度が30～60重量%であり、かつ該シード共重合体の平均粒子径が250nm以下であることを特徴とするビニリデンフルオライド系シード重合体水性分散液に関する。

【0053】さらにまた本発明は、ビニリデンフルオライド系共重合体粒子の存在下にエチレン性不飽和単量体を乳化重合させてビニリデンフルオライド系シード共重合体の水性分散液を製造するに際して、該ビニリデンフルオライド系共重合体を、ビニリデンフルオライド単量体と水に対して0.00001～10重量%の一般式(I)：

【0054】

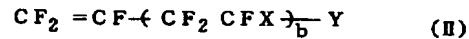
【化45】



\*MまたはCOOM(MはH、NH、またはアルカリ金属)である]、一般式(II)：

【0043】

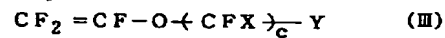
【化40】



【0044】[式中、XはFまたはCF、bは1～5の整数、YはSO、MまたはCOOM(MはH、NH、またはアルカリ金属)である]、一般式(III)：

【0045】

【化41】



【0046】[式中、XはFまたはCF、cは1～10の整数、YはSO、MまたはCOOM(MはH、NH、またはアルカリ金属)である]、一般式(IV)：

【0047】

【化42】

※【0049】

【化43】

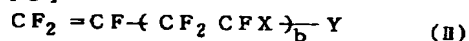
★【0051】

【化44】

【0055】[式中、aは1～10の整数、YはSO、MまたはCOOM(MはH、NH、またはアルカリ金属)である]、一般式(II)：

【0056】

【化46】



【0057】[式中、XはFまたはCF、bは1～5の整数、YはSO、MまたはCOOM(MはH、NH、またはアルカリ金属)である]、一般式(III)：

【0058】

【化47】

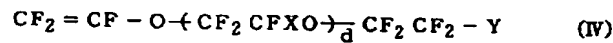


【0059】[式中、XはFまたはCF、cは1～10の整数、YはSO、MまたはCOOM(MはH、NH、またはアルカリ金属)である]、一般式(IV)：

【0060】

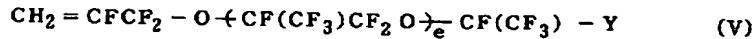
【化48】

11

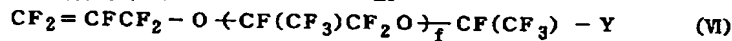


12

【0061】[式中、XはFまたはCF<sub>3</sub>、dは1~10の整数、YはSO<sub>2</sub>、MまたはCOOM (MはH、NH<sub>2</sub>、またはアルカリ金属)である]、一般式(V)： \*



【0063】[式中、eは0または1~10の整数、YはSO<sub>2</sub>、MまたはCOOM (MはH、NH<sub>2</sub>、またはアルカリ金属)である] および一般式(VI)： ※10



【0065】[式中、fは1~10の整数、YはSO<sub>2</sub>、MまたはCOOM (MはH、NH<sub>2</sub>、またはアルカリ金属)である] よりなる群から選ばれた少なくとも1種の反応性乳化剤とを乳化重合させて製造し、かつ該シード重合体水性分散液の固形分濃度を30~60重量%、該シード重合体の平均粒子径を250nm以下に調製することを特徴とするビニリデンフルオライド系シード重合体水性分散液の製法に関する。

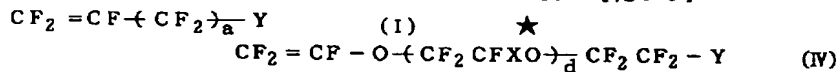
【0066】

【実施例】本発明におけるビニリデンフルオライド系共重合体水性分散液は、ビニリデンフルオライド(VdF)単量体と反応性乳化剤とのVdF系共重合体の水性分散液である。

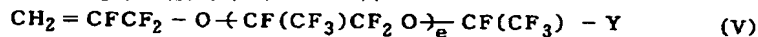
【0067】前記反応性乳化剤は、その分子中に重合性二重結合および親水基を有するフッ素化合物であり、前記一般式(I)：

【0068】

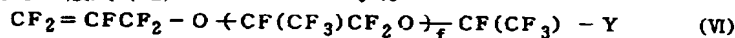
【化51】



【0075】[式中、XはFまたはCF<sub>3</sub>、dは1~10の整数、YはSO<sub>2</sub>、MまたはCOOM (MはH、NH<sub>2</sub>、またはアルカリ金属)である]、一般式(V)： ☆



【0077】[式中、eは0または1~10の整数、YはSO<sub>2</sub>、MまたはCOOM (MはH、NH<sub>2</sub>、またはアルカリ金属)である] および一般式(VI)： ◆40



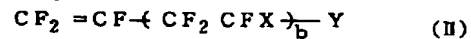
【0079】[式中、fは1~10の整数、YはSO<sub>2</sub>、MまたはCOOM (MはH、NH<sub>2</sub>、またはアルカリ金属)である] よりなる群から選ばれた少なくとも1種で示される化合物である。

【0080】前記一般式(I)において、aは反応性乳化剤の界面活性性能の点から1~5の整数であることが好ましく、Yは化合物の安定性の点からCOOMが好ましく、Mは塗膜の耐水性の点からH、NH<sub>2</sub>、が好ましい。

★【0069】[式中、aは1~10の整数、YはSO<sub>2</sub>、MまたはCOOM (MはH、NH<sub>2</sub>、またはアルカリ金属)である]、一般式(II)：

【0070】

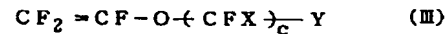
【化52】



20 【0071】[式中、XはFまたはCF<sub>3</sub>、bは1~5の整数、YはSO<sub>2</sub>、MまたはCOOM (MはH、NH<sub>2</sub>、またはアルカリ金属)である]、一般式(III)：

【0072】

【化53】



【0073】[式中、XはFまたはCF<sub>3</sub>、cは1~10の整数、YはSO<sub>2</sub>、MまたはCOOM (MはH、NH<sub>2</sub>、またはアルカリ金属)である]、一般式(IV)：

【0074】

【化54】

30 【化54】

☆【0076】  
【化55】

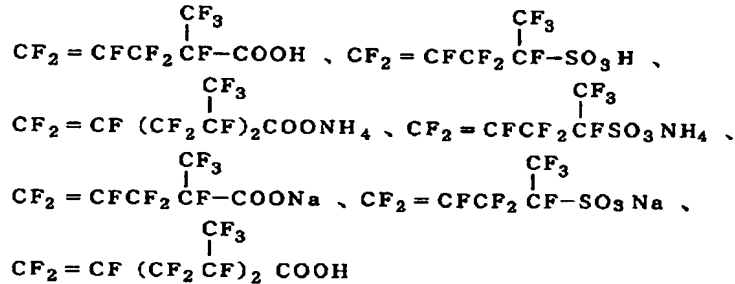
◆【0078】  
【化56】

【0081】前記一般式(I)で示される化合物の具体例としては、たとえばCF<sub>2</sub> = CF - CF<sub>2</sub> - COONH<sub>2</sub>、CF<sub>2</sub> = CF - CF<sub>2</sub> - COOH、CF<sub>2</sub> = CF - CF<sub>2</sub> - COOH、CF<sub>2</sub> = CF - CF<sub>2</sub> - COONa、CF<sub>2</sub> = CF - CF<sub>2</sub> - SO<sub>2</sub>、NH<sub>2</sub>、CF<sub>2</sub> = CF - CF<sub>2</sub> - SO<sub>2</sub>、H、CF<sub>2</sub> = CF - CF<sub>2</sub> - CF<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、H、CF<sub>2</sub> = CF - CF<sub>2</sub> - CF<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、Naなどがあげられるが、高濃度、小粒子径のVdF系共重



体の水性分散液がえられるという点から  $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{COONH}_4$  が好ましい。

【0082】前記一般式(II)において、Xは化合物の安定性の点から  $\text{CF}_3$  が好ましく、bは反応性乳化剤の界面活性性能の点から1~3の整数であることが好ましく、Yは化合物の安定性の点から  $\text{COOM}$ 、 $\text{SO}_3$ 、Mが\*



【0085】などがあげられるが、小粒子径のVdF系共重合体の水性分散液がえられるという点から

【0086】

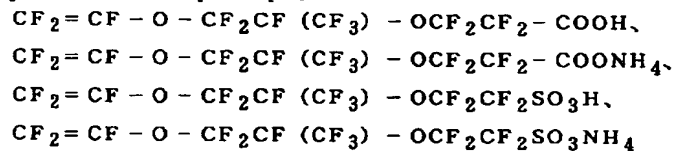
【化58】



【0087】が好ましい。

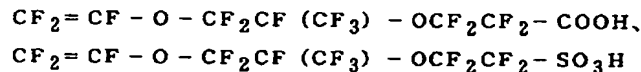
【0088】前記一般式(III)において、Xは化合物の安定性、耐候性の点からF、 $\text{CF}_3$ が好ましく、cは反応性乳化剤の界面活性性能の点から1~5の整数であることが好ましく、Yは化合物の安定性の点から  $\text{COOM}$ 、 $\text{SO}_3$ 、Mが好ましく、Mは塗膜の耐水性の点からH、NH、であることが好ましい。

【0089】前記一般式(III)で示される化合物の具体例としては、たとえば  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{C}$ \*



【0093】またはこれらのアンモニウム塩などがあげられるが、小粒子径のVdF系共重合体の水性分散液がえられるという点から

★40



【0095】が好ましい。

【0096】前記一般式(V)において、eは反応性乳化剤の界面活性性能の点から1~5の整数であることが好ましく、Yは化合物の安定性の点から  $\text{COOM}$  が好ましく、Mは塗膜の耐水性の点からNa、NH、が好まし

\*好ましく、Mは塗膜の耐水性の点からH、NH、が好ましい。

【0083】前記一般式(II)で示される化合物の具体例としては、たとえば

【0084】

【化57】

※F、 $\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCF}_2\text{COOH}$ などがあげられるが、小粒子径のVdF系共重合体の水性分散液がえられるという点から  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$  が好ましい。

20

【0090】前記一般式(IV)において、Xは化合物の安定性、耐候性の点からF、 $\text{CF}_3$ が好ましく、dは反応性乳化剤の界面活性性能の点から1~5の整数であることが好ましく、Yは化合物の安定性の点から  $\text{COOM}$ 、 $\text{SO}_3$ 、Mが好ましく、Mは塗膜の耐水性の点からH、NH、が好ましい。

【0091】前記一般式(IV)で示される化合物の具体例としては、たとえば

【0092】

【化59】

30

★【0094】

【化60】

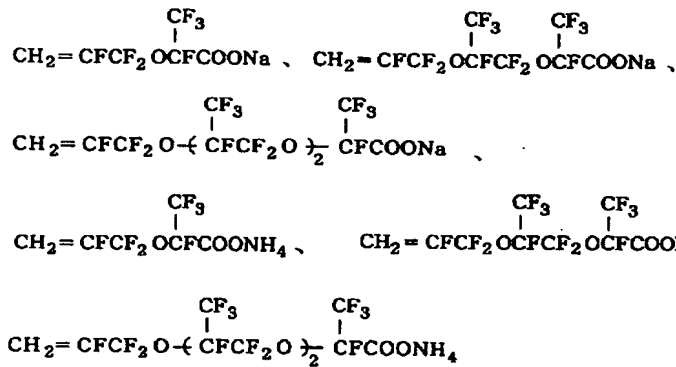
い。

【0097】前記一般式(V)で示される化合物の具体例としては、たとえば

【0098】

【化61】

15



16

【0099】などがあげられるが、小粒子径のVdF系共重合体の水性分散液がえられるという点からCH<sub>2</sub>=CFCF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)COONH<sub>4</sub>、CH<sub>2</sub>=CFCF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)COONH<sub>4</sub>が好ましい。

【0100】前記一般式(VI)において、fは反応性乳化剤の界面活性性能の点から1～5の整数であることが好ま\*

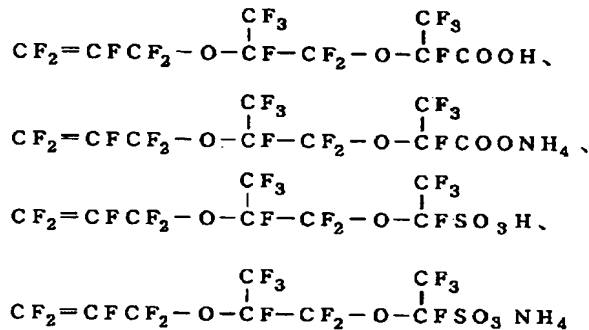
\*しく、Yは化合物の安定性の点からCOOMが好ましく、Mは塗膜の耐水性の点からH、NH<sub>4</sub>が好ましい。

【0101】前記一般式(VI)で示される化合物の具体例

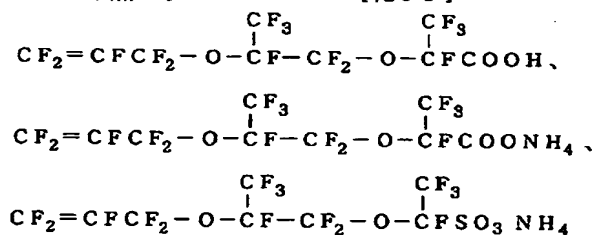
としては、たとえば

【0102】

【化62】



【0103】などがあげられるが、小粒子径のVdF系 30※【0104】共重合体の水性分散液がえられるという点から ※ 【化63】



【0105】が好ましい。

【0106】本発明においては、前記VdF共重合体は、前記VdF単量体と前記反応性乳化剤に加えて他のフッ素系モノマーを含む共重合体であってもよく、該他のフッ素系モノマーとしては、たとえばテトラフルオロエチレン(TFE)、トリフルオロエチレン(TrFE)、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、フッ化ビニル(VF)などがあげられるが、VdFモノマーの共重合反応性の点からTFE、HFP、CTFEが好ましい。

【0107】前記VdF系共重合体における、VdFと

40 前記他のフッ素系モノマーと前記反応性乳化剤との組み合わせとしては、たとえばVdF/TFE、VdF/TFE/HFP、VdF/TFE/CTFE、VdF/TFE/TrFE、VdF/CTFE、VdF/HFP、VdF/TFE/HFP/CTFEなどのいずれかと、CF<sub>2</sub>=CFCF<sub>2</sub>COONH<sub>4</sub>、CH<sub>2</sub>=CFCF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)COONH<sub>4</sub>、CH<sub>2</sub>=CFCF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)COONH<sub>4</sub>などのいずれかとの組み合わせがあげられるが、コーティングに用いたばあいの塗膜硬度の点からVdF/TFE/CTFEとCH<sub>2</sub>=CFCF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)

50

CF<sub>2</sub>, OCF(CF<sub>2</sub>)COONH<sub>4</sub>, との組み合わせが好ましい。

【0108】前記VdF系共重合体中における前記VdFと前記他のフッ素系モノマーの共重合比率としては60/40~95/5重量%、好ましくは70/30~95/5重量%であり、該VdFが60重量%未満ではVdF重合体の特徴であるアクリル系重合体との相溶性が低下する傾向があり、95重量%を超えるとシード粒子のアクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸エステルへの溶解性がわるいため、シード重合の際にシード粒子への単量体の膨潤が速に行なわれず、えられたエマルジョンからのキャストフィルムは透明性がわるく、塗料から塗膜を調製した際にも光沢がえられない傾向がある。

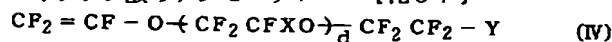
【0109】前記反応性乳化剤は、前記モノマーの組み合わせに対して0.001~0.1モル%を含むようにすればよい。

【0110】前記VdF系共重合体の平均粒子径としては200nm以下であり、10~200nmが好ましく、50~150nmがさらに好ましい。前記平均粒子径が10nm未満になるとVdF系共重合体の形状が球形になりにくく、また造膜性を低下させる傾向があり、200nmを超えるとVdF系共重合体水性分散液の保存安定性、機械的安定性、化学的安定性が低下する傾向がある。

【0111】前記VdF系共重合体分散液の固形分濃度としては、30~60%（重量%、以下同様）であり、35~55%であるのが好ましく、35~50であるのがさらに好ましい。前記濃度が30%未満では、塗料化の際に粘度調整が難しく塗料の乾燥が遅くなる傾向があり、60%を超えると分散体系の安定性が低下する傾向がある。

【0112】本発明におけるVdF系共重合体水性分散液には、公知のフッ素系界面活性剤が含有されていてよい。

【0113】前記公知のフッ素系界面活性剤とは、構造中にフッ素原子を含み、界面活性をもつ化合物の1種または2種以上の混合物のことである。たとえばX(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOH(XはFまたはH、nは6~20整数)で示される酸およびそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩または第四級アンモニウム塩、Y(CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>m</sub>COOH(YはFまたはCl、mは6~13の整数)で示される酸、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩または第四級アンモニウム塩などがあげられるが、パーフルオロオクタン酸のアンモニウム\*



【0126】[式中、XはFまたはCF<sub>2</sub>、dは1~10の整数、YはSO<sub>2</sub>, MまたはCOOM(MはH、NH<sub>4</sub>、またはアルカリ金属)である]、一般式(V)：

\*ム塩、パーフルオロノナン酸のアンモニウム塩が耐水性、耐水性の点から好ましい。

【0114】前記フッ素系界面活性剤の使用量は、水に対して1.0%以下、好ましくは0.5%以下、より好ましくは0.2%以下である。前記フッ素系界面活性剤の使用量が1.0%を超えると、水性分散液から成膜した際に、フィルムに該フッ素系界面活性剤が析出したり、また吸水率が増加し、水中で白濁する傾向があるので好ましくない。

10 【0115】本発明におけるVdF系共重合体水性分散液は、VdF系共重合体が水に分散されたものであるが、親水性有機溶剤を添加することも可能である。

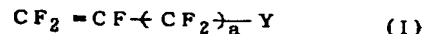
【0116】本発明のVdF系共重合体水性分散液は、各種添加剤を配合して水性塗料とすることができる。前記添加剤としては、たとえば顔料、増粘剤、分散剤、消泡剤、凍結防止剤、造膜助剤などの一般に水性塗料用に用いられている添加剤を配合することにより、建築外装用塗料、土木構造物用塗料として用いることができる。

20 【0117】また、本発明は、VdF単量体と反応性乳化剤とを乳化重合させてVdF系共重合体水性分散液をうる製法である。

【0118】前記反応性乳化剤は、その分子中に重合性二重結合および親水基を有するフッ素化合物であり、前記一般式(I)：

【0119】

【化64】



30 【0120】[式中、aは1~10の整数、YはSO<sub>2</sub>, MまたはCOOM(MはH、NH<sub>4</sub>、またはアルカリ金属)である]、一般式(II)：

【0121】

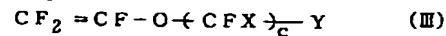
【化65】



【0122】[式中、XはFまたはCF<sub>2</sub>、bは1~5の整数、YはSO<sub>2</sub>, MまたはCOOM(MはH、NH<sub>4</sub>、またはアルカリ金属)である]、一般式(III)：

【0123】

【化66】



【0124】[式中、XはFまたはCF<sub>2</sub>、cは1~10の整数、YはSO<sub>2</sub>, MまたはCOOM(MはH、NH<sub>4</sub>、またはアルカリ金属)である]、一般式(IV)：

【0125】

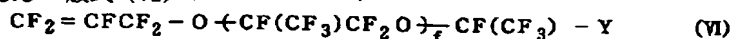
【化67】

【0127】

【化68】



【0128】【式中、eは0または1～10の整数、Y \* 【0129】  
はSO、MまたはCOOM (MはH、NH、またはアル 【化69】  
カリ金属)である]および一般式(VI)： \*



【0130】〔式中、 $f$ は1～10の整数、 $Y$ は $SO_2$ 、 $M$ または $COOM$  ( $M$ は $H$ 、 $NH$ 、またはアルカリ金属)である〕よりなる群から選ばれた少なくとも1種で示される化合物である。

【0131】前記一般式(Ⅰ)において、aは反応性乳  
化剤の界面活性能の点から1～5の整数であることが好  
ましく、Yは化合物の安定性の点からCOOMが好まし  
く、Mは塗膜の耐水性の点からH、NH<sub>2</sub>が好ましい。

【0132】前記一般式(1)で示される化合物の具体例としては、たとえば  $\text{CF}_2 = \text{CF}-\text{CF}_2-\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CF}-\text{CF}_2-\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CF}-\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2$ 、 $\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CF}-\text{CF}_2-\text{COONa}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CF}-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{NH}_4$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CF}-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CF}-\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2$

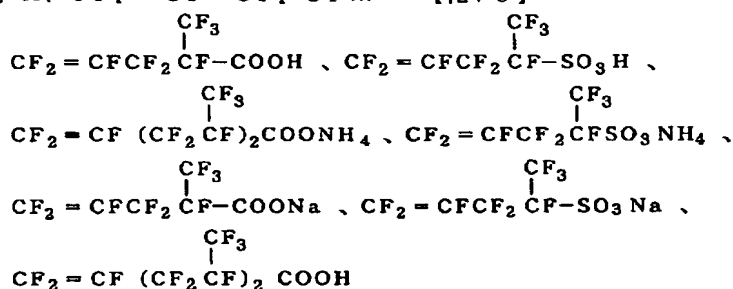
※、SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CF<sub>4</sub>、=CF-CF<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>、Naなどがあげられるが、高濃度、小粒子径のVdF系共重合体の水性分散液がえられるという点からCF<sub>2</sub>=CFCF<sub>3</sub>、COONH<sub>4</sub>が好ましい。

【0133】前記一般式(II)において、Xは化合物の安定性の点からCF、が好ましく、bは反応性乳化剤の界面活性能の点から1~3の整数であることが好ましく、Yは化合物の安定性の点からCOOM、SO<sub>3</sub>、Mが好ましく、Mは塗膜の耐水性の点からH、NH、が好ましい。

【0134】前記一般式(II)で示される化合物の具体例としては、たとえば

[ 0 1 3 5 ]

【化70】



【0136】などがあげられるが、小粒子径のVdF系共重合体の水性分散液がえられるという点から

[ 0 1 3 7 ]

【化7 1】



【0138】が好ましい。

【0139】前記一般式(III)において、Xは化合物の安定性、耐候性の点からF、CF<sub>3</sub>が好ましく、cは反応性乳化剤の界面活性能の点から1～5の整数であることが好ましく、Yは化合物の安定性の点からCOOM、SO<sub>3</sub>Mが好ましく、Mは塗膜の耐水性の点からH、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>であることが好ましい。

【0140】前記一般式(III)で示される化合物の具体例としては、たとえば $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCF}_2$ ,  $\text{CF}_2=\text{C}$

$F_2$ ,  $COOH$ ,  $CF_2 = CF - OCF_2$ ,  $CF_2$ ,  $COONH_4$ ,  $CF_2 = CF - OCF_2$ ,  $COOH$ などがあげられるが、小粒子径のVdF系共重合体の水性分散液がえられるという点から $CF_2 = CF - OCF_2$ ,  $CF_2$ ,  $CF_2$ ,  $COOH$ が好ましい。

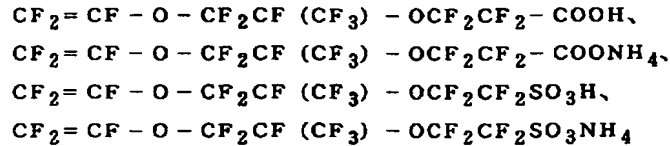
【0141】前記一般式(IV)において、Xは化合物の安定性、耐候性の点からF、CF<sub>3</sub>が好ましく、dは反応性乳化剤の界面活性能の点から1～5の整数であることが好ましく、Yは化合物の安定性の点からCOOM、SO<sub>3</sub>Mが好ましく、Mは塗膜の耐水性の点からH、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>が好ましい。

【0142】前記一般式(IV)で示される化合物の具体例としては、たとえば

【0143】

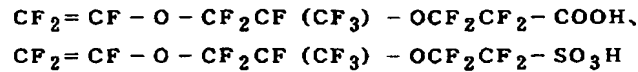
【化72】

21



22

【0144】などがあげられるが、小粒子径のVdF系  
共重合体の水性分散液がえられるという点から



【0146】が好ましい。

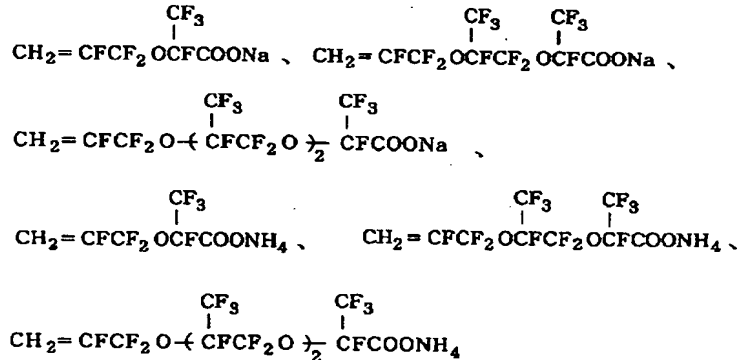
※い。

【0147】前記一般式(V)において、eは反応性乳  
化剤の界面活性能の点から1~5の整数であることが好  
ましく、Yは化合物の安定性の点からCOOMが好まし  
く、Mは塗膜の耐水性の点からNa、NH<sub>4</sub>が好まし ※

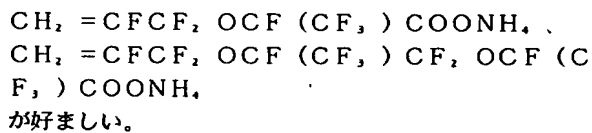
【0148】前記一般式(V)で示される化合物の具体  
例としては、たとえば

【0149】

【化74】



【0150】などがあげられるが、小粒子径のVdF系  
共重合体の水性分散液がえられるという点から



が好ましい。

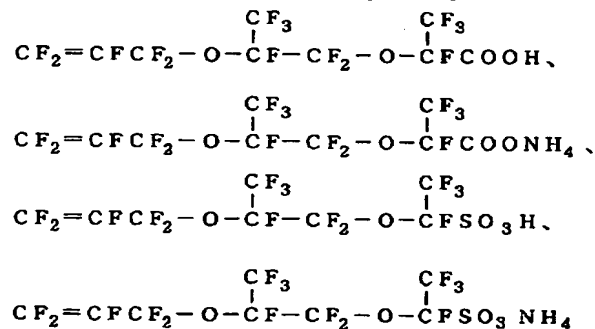
【0151】前記一般式(VI)において、fは反応性乳★

★剤の界面活性能の点から1~5の整数であることが好ま  
しく、Yは化合物の安定性の点からCOOMが好まし  
く、Mは塗膜の耐水性の点からH、NH<sub>4</sub>が好ましい。

【0152】前記一般式(VI)で示される化合物の具体  
例としては、たとえば

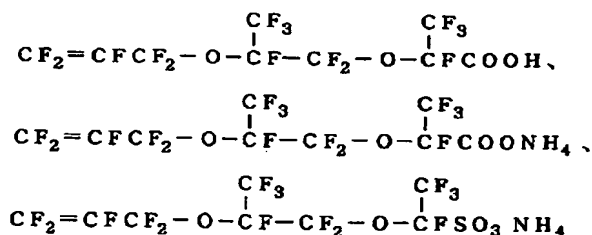
【0153】

【化75】



【0154】などがあげられるが、小粒子径のVdF系  
共重合体の水性分散液がえられるという点から

【0155】  
【化76】



【0156】が好ましい。

【0157】前記VdF単量体と前記反応性乳化剤とを乳化重合させるときに、VdF以外の他のフッ素系モノマーを用いることも可能であり、たとえばテトラフルオロエチレン(TFE)、トリフルオロエチレン(TrFE)、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、フッ化ビニル(VF)などがあげられるが、VdFモノマーの共重合反応性の点からTFE、CTFE、HFPが好ましい。

【0158】前記乳化重合の際には、公知のフッ素系界面活性剤を用いることが可能である。

【0159】前記公知のフッ素系界面活性剤とは、構造中にフッ素原子を含み、界面活性能をもつ化合物の1種または2種以上の混合物のことである。たとえばX(CF<sub>n</sub>)、COOH(XはFまたはH、nは6~20整数)で示される三およびそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩または第四アンモニウム塩、Y(CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)、COOH(YはFまたはCl、mは6~13の整数)で示される酸、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩または第四アンモニウム塩などがあげられるが、パーフルオロオクタン酸のアンモニウム塩、パーフルオロノナン酸のアンモニウム塩が耐候性、

【0160】前記フッ素系界面活性剤の使用量は、水に対して1.0%以下、好ましくは0.5%以下、より好ましくは0.2%以下である。前記フッ素系界面活性剤の使用量が1.0%を超えると、水性分散液から成膜した際に、フィルムに該フッ素系界面活性剤が析出したり、また吸水率が増加し、水中で白濁する傾向があるので好ましくない。

【0161】前記VdF系共重合体水性分散液を製造するには、反応容器に重合溶媒として水を投入し、前記反応性乳化剤を該重合媒体に対して0.00001~10%、好ましくは0.0001~1.0%、さらに好ましくは0.001~0.5%仕込み、チッ素圧入、脱気を繰り返し、溶存空気を除去する。

【0162】ここで、前記反応性乳化剤の仕込み量が、0.00001%未満では、沈降安定性が不十分な大きな粒子となる傾向があり、10%を超えると粒子の形状が球形とならず水性分散体を乾燥するときの造膜性の低下を招く傾向がある。

【0163】つぎに、前記VdF単量体単独または他の

フッ素系モノマーとの混合モノマーを1.0~50kgf/cm<sup>2</sup>の圧力まで加圧して供給する。

【0164】このときの前記他のフッ素系モノマーの混合割合は0~30モル%であればよい。

【0165】つぎに、重合開始剤として、たとえば過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、過酸化水素、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートまたはアゾビスイソブチロニトリルなどを水に対して0.005~1.0%、好ましくは0.01~0.5%仕込む。前記重合開始剤の仕込み量が0.005%未満では重合速度が極端に遅くなる傾向があり、1.0%を超えると電解質濃度が増加し、粒子径が大きくなる傾向がある。

【0166】さらに、反応容器内の圧力が1.0~50kgf/cm<sup>2</sup>の範囲で一定になるように前記VdF単量体または前記混合モノマーを連続的に供給する。

【0167】前記の状態ですら5~100時間重合を行う。

【0168】その後、前記反応容器内を常温、常圧に戻し、重合を終了してVdF系共重合体水性分散液がえられる。

【0169】前記製法によりえられるVdF系共重合体水性分散液のVdF系共重合体の平均粒子径としては、200nm以下に制御することが可能であり、該平均粒子径を制御するには、前記反応性乳化剤の仕込み量により制御することが可能である。

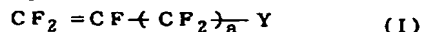
【0170】また、前記製法によりえられるVdF系共重合体水性分散液の固形分濃度は30~60%に制御することが可能であり、該濃度を制御するには、連続的に供給する前記VdF単量体または前記混合モノマーの所定量を反応容器に供給した時点で、VdF単量体または混合モノマーをブローし、攪拌を停止して反応を終了することで制御することが可能である。

【0171】さらに本発明におけるVdF系シード重合体水性分散液は、VdF系共重合体粒子の存在下にエチレン性不飽和単量体を乳化重合してえられるVdF系シード重合体の水性分散液であり、該VdF系共重合体は、VdF単量体と反応性乳化剤との共重合体である。

【0172】前記反応性乳化剤は、その分子中に重合性二重結合および親水基を有するフッ素化合物であり、前記一般式(I)：

【0173】

【化77】



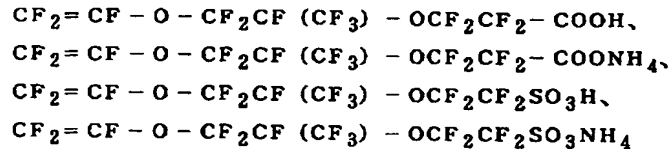
26

【0192】が好ましい。

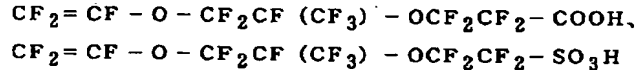
27

$F_2$ ,  $COOH$ ,  $CF_2 = CF - OCF_2$ ,  $CF_2$ ,  $COONH_4$ ,  $CF_2 = CF - OCF_2$ ,  $COOH$ などがあげられるが、小粒子径のVdF系共重合体の水性分散液がえられるという点から $CF_2 = CF - OCF_2$ ,  $CF_2$ ,  $CF_2$ ,  $COOH$ が好ましい。

【0195】前記一般式(IV)において、Xは化合物の安定性、耐候性の点からF、 $CF_3$ が好ましく、dは反応性乳化剤の界面活性性能の点から1～5の整数であること\*



【0198】などがあげられるが、小粒子径のVdF系共重合体の水性分散液がえられるという点から



【0200】が好ましい。

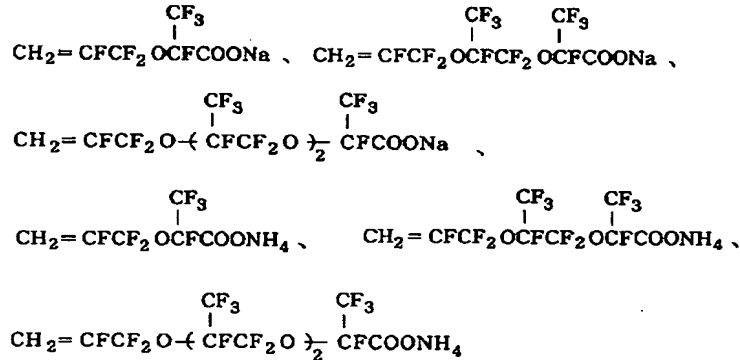
20★い。

【0201】前記一般式(V)において、eは反応性乳化剤の界面活性性能の点から1～5の整数であることが好ましく、Yは化合物の安定性の点からCOOMが好ましく、Mは塗膜の耐水性の点からNa、 $NH_4$ が好ましく、★

【0202】前記一般式(V)で示される化合物の具体例としては、たとえば

【0203】

【化87】



【0204】などがあげられるが、小粒子径のVdF系共重合体の水性分散液がえられるという点から $CH_2 = CF_2CF_2$ ,  $OCF_2(CF_3)$ ,  $COONH_4$ ,  $CH_2 = CF_2CF_2$ ,  $OCF_2(CF_3)$ ,  $CF_2$ ,  $OCF_2(CF_3)$ ,  $COONH_4$ が好ましい。

【0205】前記一般式(VI)において、fは反応性乳化剤の界面活性性能の点から1～5の整数であることが好ま

しく、Yは化合物の安定性の点からCOOMが好ましく、Mは塗膜の耐水性の点からH、 $NH_4$ が好ましい。

【0206】前記一般式(VI)で示される化合物の具体例としては、たとえば

【0207】

【化88】

28

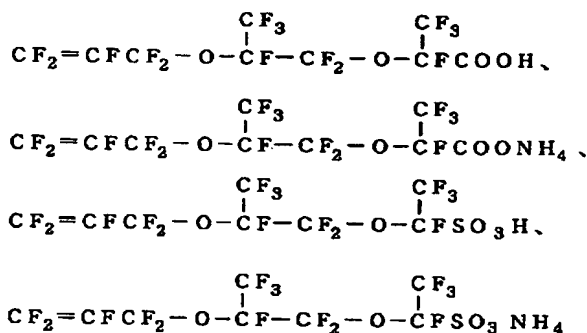
\*とが好ましく、Yは化合物の安定性の点からCOOM、 $SO_3$ , Mが好ましく、Mは塗膜の耐水性の点からH、 $NH_4$ が好ましい。

【0196】前記一般式(IV)で示される化合物の具体例としては、たとえば

【0197】

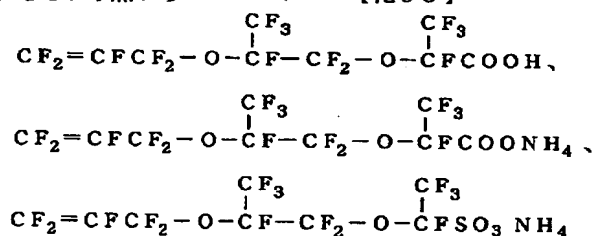
【化85】





【0208】などがあげられるが、小粒子径のVdF系 \* 【0209】  
共重合体の水性分散液がえられるという点から \*

【化89】



【0210】が好ましい。

【0211】本発明におけるVdF系シード重合体は、前記VdF系共重合体の粒子を種としたエチレン性不飽和単量体のシード重合体であって、該エチレン性不飽和単量体としては、たとえば官能基を持つ単量体とビニル化合物があげられる。前記官能基を持つ単量体としては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、クロトン酸などの不飽和カルボン酸、アクリル酸メチルなどのアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル(MMA)などのメタクリル酸エステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-ブトキシメチルメタクリルアミドなどのアミド化合物、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシプロピルなどの水酸基含有単量体、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルなどのエポキシ基含有単量体、γ-トリメトキシシランメタクリレート、γ-トリエトキシシランメタクリレートなどのシラノール基含有単量体、アクロレインなどのアルデヒド基含有単量体などがあげられ、前記ビニル化合物としては、たとえばスチレン(St)、アクリロニトリルなどがあげられるが、VdF系共重合体との相溶性の点からアクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸エステルが好ましい。

【0212】前記VdF系シード重合体における前記種の部分としてのVdF系共重合体は、前記VdFと前記反応性乳化剤と他のフッ素系モノマーとからなる共重合

体であってもよく、該他のフッ素系モノマーとしては、たとえばテトラフルオロエチレン(TFE)、トリフルオロエチレン(TrFE)、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、フッ化ビニル(VF)などがあげられるが、VdFモノマーの共重合反応性の点からTFE、HFP、CTFEが好ましい。

【0213】前記VdF系共重合体における、VdFと前記他のフッ素系モノマーと前記反応性乳化剤との組み合わせとしては、たとえばVdF/TFE、VdF/TFE/HFP、VdF/TFE/CTFE、VdF/TFE/TrFE、VdF/CTFE、VdF/HFP、VdF/TFE/HFP/CTFEなどのいずれかと、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{COONH}_4$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、などのいずれかととの組み合わせがあげられるが、アクリル樹脂との相溶性の点からVdF/TFE/CTFEと $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ との組み合わせが好ましい。

【0214】前記VdF系共重合体中における前記VdFと前記他のフッ素系モノマーの共重合比率としては60/40~95/5%、好ましくは70/30~95/5%であり、該VdFが60%未満ではVdF重合体の特徴であるアクリル系重合体との相溶性が低下する傾向があり、95%を超えるとシード粒子のアクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸エステルへの溶解性がわるいため、シード重合の際にシード粒子への単量体の膨潤が速やかに行なわれず、えられたエマルジョンから

のキャストフィルムは透明性がわるく、塗料から塗膜を調製した際にも光沢がえられない傾向がある。

【0215】前記反応性乳化剤は、前記モノマーの組み合わせに対して0.001~0.1モル%を含むようにすればよい。

【0216】前記VdF系シード重合体は、前記種部分としてのVdF系共重合体100重量部の存在下に、エチレン性不飽和単量体が20~100重量部重合したものである。

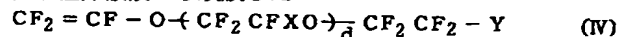
【0217】前記VdF系シード重合体の平均粒子径としては250nm以下であり、50~250nmが好ましく、100~160nmがさらに好ましい。前記平均粒子径が50nm未満になると水性分散液の粘度が上昇し、高濃度の水性分散液がえられなくなる傾向があり、250nmを超えると水性分散液の保存時に粒子の沈降や凝固を生じ、さらには塗膜調製時に光沢がでなくなる傾向がある。

【0218】前記VdF系シード重合体分散液の前記VdF系シード重合体の濃度としては、30~60%であり、35~55%であるのが好ましく、35~50%であるのがさらに好ましい。前記濃度が30%未満では、塗料化の際に粘度調整が難しく塗料の乾燥が遅くなる傾向があり、60%を超えると分散体系の安定性が低下する傾向がある。

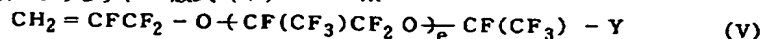
【0219】本発明におけるVdF系シード重合体水性分散液には、公知のフッ素系界面活性剤含有されていてよい。

【0220】前記公知のフッ素系界面活性剤とは、構造中にフッ素原子を含み、界面活性能をもつ化合物の1種または2種以上の混合物のことである。たとえばX(CF<sub>n</sub>)<sub>2</sub>COOH(XはFまたはH、nは6~20整数)で示される三およびそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩または第四アンモニウム塩、Y(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>COOH(YはFまたはCl、mは6~13の整数)で示される酸、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩または第四アンモニウム塩などがあげられるが、パーフルオロオクタン酸のアンモニウム塩、パーフルオロノナン酸のアンモニウム塩が耐候性、耐水性の点から好ましい。

【0221】前記フッ素系界面活性剤の使用量は、水に対して1.0%以下、好ましくは0.5%以下、より好ましくは0.2%以下である。前記フッ素系界面活性剤の使用量が1.0%を超えると、水性分散液から成膜した\*



【0233】[式中、XはFまたはCF<sub>3</sub>、dは1~10の整数、YはSO<sub>2</sub>、MまたはCOOM(MはH、NH<sub>4</sub>、またはアルカリ金属)である]、一般式(V)：



【0235】[式中、eは0または1~10の整数、YはSO<sub>2</sub>、MまたはCOOM(MはH、NH<sub>4</sub>、またはアル

\*際に、フィルムに該フッ素系界面活性剤が析出したり、また吸水率が増加し、水中で白濁する傾向があるので好ましくない。

【0222】本発明におけるVdF系シード重合体水性分散液は、VdF系シード共重合体が水に分散されたものであるが、親水性有機溶剤を添加することも可能である。

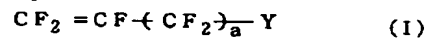
【0223】本発明のVdF系シード重合体水性分散液は、各種添加剤を配合して水性塗料とすることができ、前記添加剤としては、たとえば顔料、増粘剤、分散剤、消泡剤、凍結防止剤、造膜助剤などの一般に水性塗料用に用いられている添加剤を配合することにより、建築外装用塗料、土木構造物用塗料として用いることができる。

【0224】さらに本発明は、VdF系共重合体粒子の存在下にエチレン性不飽和単量体を乳化重合させてVdF系シード重合体水性分散液をうる製法である。

【0225】前記VdF系共重合体をうるにはVdF単量体と反応性乳化剤とを乳化重合させればよく、前記反応性乳化剤は、その分子中に重合性二重結合および親水基を有するフッ素化合物であり、前記一般式(I)：

【0226】

【化90】



【0227】[式中、aは1~10の整数、YはSO<sub>2</sub>、MまたはCOOM(MはH、NH<sub>4</sub>、またはアルカリ金属)である]、一般式(II)：

【0228】

【化91】



【0229】[式中、XはFまたはCF<sub>3</sub>、bは1~5の整数、YはSO<sub>2</sub>、MまたはCOOM(MはH、NH<sub>4</sub>、またはアルカリ金属)である]、一般式(III)：

【0230】

【化92】



【0231】[式中、XはFまたはCF<sub>3</sub>、cは1~10の整数、YはSO<sub>2</sub>、MまたはCOOM(MはH、NH<sub>4</sub>、またはアルカリ金属)である]、一般式(IV)：

【0232】

【化93】

\*【0234】

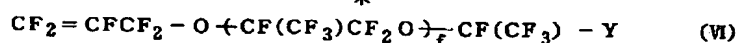
【化94】

カリ金属)である] および一般式 (VI) :

\* 【化95】

【0236】

\*



【0237】〔式中、 $f$ は1～10の整数、 $Y$ は $SO_2$ 、 $M$ または $COOM$  ( $M$ は $H$ 、 $NH$ 、またはアルカリ金属)である〕よりなる群から選ばれた少なくとも1種で示される化合物である。

【0238】前記一般式(Ⅰ)において、aは反応性乳化剤の界面活性能の点から1～5の整数であることが好ましく、Yは化合物の安定性の点からCOOMが好ましく、Mは塗膜の耐水性の点からH、NH<sub>2</sub>が好ましい。

[0239] 前記一般式(I)で示される化合物の具体例としては、たとえば $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2\cdot\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{CONa}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2\cdot\text{CF}\times$

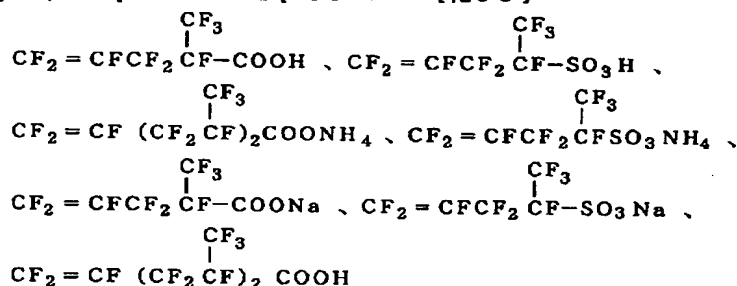
※, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub> = CF - CF<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, Naなどがあげられるが、高濃度、小粒子径のVdF系共重合体の水性分散液がえられるという点からCF<sub>2</sub> = CFCF<sub>2</sub>, COONH<sub>4</sub>が好ましい。

【0240】前記一般式(II)において、Xは化合物の安定性の点からCF、が好ましく、bは反応性乳化剤の界面活性性能の点から1~3の整数であることが好ましく、Yは化合物の安定性の点からCOOM、SO、Mが好ましく、Mは塗膜の耐水性の点からH、NH、が好ましい。

【0241】前記一般式(II)で示される化合物の具体例としては、たとえば

【0242】

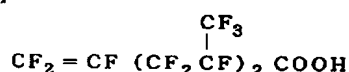
【化96】



【0243】などがあげられるが、小粒子径のVdF系共重合体の水性分散液がえられるという点から

【0244】

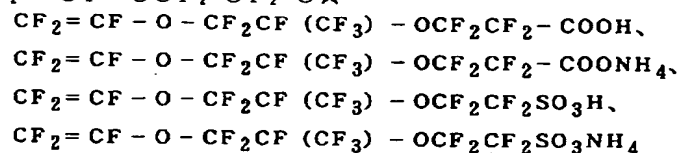
【1497】



【0245】が好ましい。

【0246】前記一般式(III)において、Xは化合物の安定性、耐候性の点からF、CF<sub>3</sub>が好ましく、cは反応性乳化剤の界面活性能の点から1～5の整数であることが好ましく、Yは化合物の安定性の点からCOOM、SO<sub>3</sub>Mが好ましく、Mは塗膜の耐水性の点からH、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>であることが好ましい。

【0247】前記一般式(III)で示される化合物の具体例としては、たとえば $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCF}_3$ ,  $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CN})_2$



★F, COOH, CF<sub>2</sub> = CF-OCF<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub> COON  
H, CF<sub>2</sub> = CF-OCF<sub>2</sub> COOHなどがあげられ  
るが、小粒子径のVdF系共重合体の水性分散液がえら  
れるという点からCF<sub>2</sub> = CF-OCF<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub> CF<sub>2</sub>  
COOHが好ましい。

【0248】前記一般式(IV)において、Xは化合物の安定性、耐候性の点からF、CF<sub>3</sub>が好ましく、dは反応性乳化剤の界面活性能の点から1～5の整数であることが好ましく、Yは化合物の安定性の点からCOOM、SO<sub>3</sub>Mが好ましく、Mは塗膜の耐水性の点からH、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>が好ましい。

【0249】前記一般式(IV)で示される化合物の具体例としては、たとえば

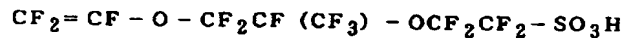
【0250】

【化98】

【0251】などがあげられるが、小粒子径のVdF系 50 共重合体の水性分散液がえられるという点から

【0252】

\* \* 【化99】



【0253】が好ましい。

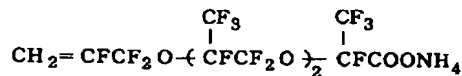
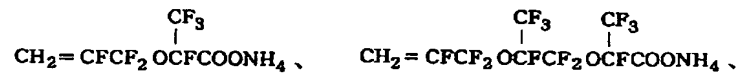
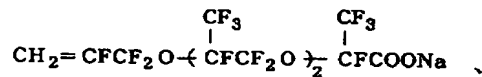
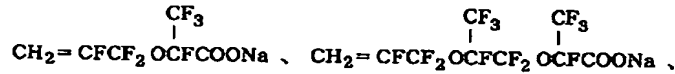
※い。

【0254】前記一般式(V)において、eは反応性乳  
化剤の界面活性能の点から1~5の整数であることが好  
ましく、Yは化合物の安定性の点からCOOMが好まし  
く、Mは塗膜の耐水性の点からNa、NH<sub>4</sub>が好まし ※

【0255】前記一般式(V)で示される化合物の具体  
例としては、たとえば

【0256】

【化100】



【0257】などがあげられるが、小粒子径のVdF系  
共重合体の水性分散液がえられるという点からCH<sub>2</sub>=  
CFCF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)COONH<sub>4</sub>、CH<sub>2</sub>=C  
FCF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CO  
ONH<sub>4</sub>が好ましい。

【0258】前記一般式(VI)において、fは反応性乳  
化剤の界面活性能の点から1~5の整数であることが好ま★

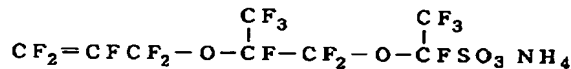
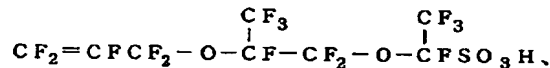
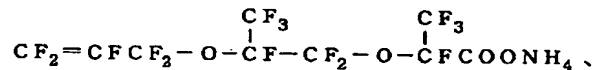
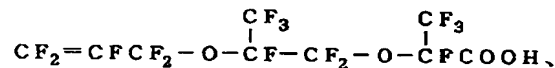
★しく、Yは化合物の安定性の点からCOOMが好まし  
く、Mは塗膜の耐水性の点からH、NH<sub>4</sub>が好ましい。

【0259】前記一般式(VI)で示される化合物の具体例

としては、たとえば

【0260】

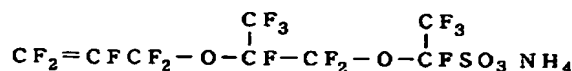
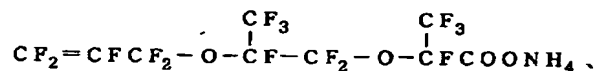
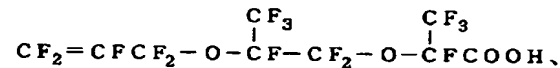
【化101】



【0261】などがあげられるが、小粒子径のVdF系  
共重合体の水性分散液がえられるという点から

☆【0262】

☆40 【化102】



【0263】が好ましい。

乳化重合させるときに、VdF以下の他のフッ素系モノ

【0264】前記VdF単量体と前記反応性乳化剤とを

50

マーを用いることも可能であり、たとえばテトラフルオ

ロエチレン (TFE)、トリフルオロエチレン (TrFE)、クロロトリフルオロエチレン (CTFE)、ヘキサフルオロプロピレン (HFP)、フッ化ビニル (VF) などがあげられるが、VdFモノマーの共重合反応性の点からTFE、CTFE、HFPが好ましい。

【0265】前記乳化重合の際には公知のフッ素系界面活性剤を用いることが可能である。

【0266】前記公知のフッ素系界面活性剤とは、構造中にフッ素原子を含み、界面活性をもつ化合物の1種または2種以上の混合物のことである。たとえばX(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOH (XはFまたはH、nは6~20整数)で示される三およびそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩または第四アンモニウム塩、Y(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>CF<sub>3</sub> (YはFまたはCl、mは6~13の整数)で示される酸、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩または第四アンモニウム塩などがあげられるが、パーフルオロオクタン酸のアンモニウム塩、パーフルオロノナン酸のアンモニウム塩が耐水性、耐水性の点から好ましい。

【0267】前記フッ素系界面活性剤の使用量は、水に対して1.0%以下、好ましくは0.5%以下、より好ましくは0.2%以下である。前記フッ素系界面活性剤の使用量が1.0%を超えると、水性分散液から成膜した際に、フィルムに該フッ素系界面活性剤が析出したり、また吸水率が増加し、水中で白濁する傾向があるので好ましくない。

【0268】前記VdF系シード重合体水性分散液を製造するには、反応容器に重合溶媒として水を投入し、前記反応性乳化剤を該重合溶媒に対して0.0001~10%、好ましくは0.0001~1.0%、さらに好ましくは0.001~0.5%仕込み、チッ素圧入、脱気を繰り返し、溶存空気を除去する。

【0269】ここで、前記反応性乳化剤の仕込み量が、0.0001%未満では、沈降安定性が不十分な大きな粒子となる傾向があり、10%を超えると粒子の形状が球形とならず水性分散体を乾燥するときの造膜性の低下を招く傾向がある。

【0270】つぎに、前記VdF単量体単独または他のフッ素系モノマーとの混合モノマーを1.0~50kgf/cm<sup>2</sup>の圧力まで加圧して供給する。

【0271】このときの前記他のフッ素系モノマーの混合割合は0~30mol%であればよい。

【0272】つぎに、重合開始剤として、たとえば過硫酸アンモニアなどの過硫酸塩、過酸化水素、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートまたはアゾビスイソブチロニトリルなどを水に対して0.0001~0.5%、好ましくは0.001~0.1%仕込む。前記重合開始剤の仕込み量が0.0001%未満では実用に供されうる重合速度がえられない傾向があり、0.5%を超

えると反応熱の制御が困難となる傾向がある。

【0273】さらに、反応容器内の圧力が1~50kgf/cm<sup>2</sup>、好ましくは5~40kgf/cm<sup>2</sup>の範囲で一定になるように前記VdF単量体または前記混合モノマーを連続的に供給する。前記圧力が1kgf/cm<sup>2</sup>未満では実用に供されうる重合速度がえられない傾向があり、50kgf/cm<sup>2</sup>を超えると反応熱の制御が困難となる傾向がある。

【0274】前記の状態では5~100時間重合を行なう。

【0275】その後、前記反応容器内を常温、常圧に戻し、重合を終了してVdF系共重合体水性分散液がえられる。

【0276】つぎに前記VdF系共重合体水性分散液に、この中のVdF系共重合体100重量部に対して前記エチレン性不飽和単量体20~100重量部、好ましくは30~100重量部、さらに好ましくは40~100重量部を添加する。

【0277】ここで、前記エチレン性不飽和単量体の量が20重量部未満では透明性および塗膜化時の光沢が低くなる傾向がある。

【0278】さらにこの直後に、重合開始剤として、たとえば過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩などを前記エチレン性不飽和単量体100重量部に対して0.05~2.0重量部添加して重合を開始した。重合は20~90℃の温度において0.5~6時間行なったのち、アルカリ水溶液によりpH調整し、金網で濾過してVdF系シード重合体水性分散液をうる。

【0279】前記製法によりえられるVdF系シード重合体水性分散液のVdF系シード重合体の平均粒子径としては、250nm以下に制御することが可能であり、該平均粒子径を制御するには、前記反応性乳化剤の仕込み量により制御することが可能である。

【0280】また、前記製法によりえられるVdF系シード重合体水性分散液のVdF系シード重合体の濃度は30~60%に制御することが可能であり、該濃度を制御するには、連続的に供給する前記VdF単量体または前記混合モノマーの所定量を反応容器に供給した時点で、VdF単量体または混合モノマーをブローし、攪拌を停止して、反応を終了することで制御することが可能である。

【0281】つぎに本発明を実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

【0282】なお、以下の実施例、比較例において用いる反応性乳化剤の番号および構造式を表1に示しておく。

【0283】

【表1】

表 1

反応性乳 化剤番号	反 応 性 乳 化 剤 の 構 造 式
1	$\text{CF}_2=\text{CFCF}_2-\text{COOH}$
2	$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{COOH}$
3	$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{OCF}_2\text{CF}_2-\text{COOH}$
4	$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{OCF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H}$
5	$\text{CH}_2=\text{CFCF}_2-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{COOH}$
6	$\text{CH}_2=\text{CFCF}_2-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{COOH}$
7	$\text{CF}_2=\text{CFCF}_2-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{COOH}$

## 【0284】実施例1

内容量1リットルの攪拌機付耐圧反応容器に、脱イオン水500ミリリットルおよび表1に示す反応性乳化剤（番号1）5.0gを仕込み、チッ素ガスの圧入、脱気を繰り返して、溶存空気を除去したのち、VdF（80モル%）とTFE（20モル%）の混合モノマーを、60℃で該容器の内圧が10kgf/cm<sup>2</sup>になるまで圧入した。つぎに、過硫酸アンモニウム0.2gを仕込み、前記容器の内圧が10kgf/cm<sup>2</sup>で一定となるように前記混合モノマーを連続して供給し、20時間重合を行なったのち、該容器内を常温、常圧に戻し重合を終了し、本発明のVdF系共重合体水性分散液をえ、つぎの試験を行なった。

【0285】試験はつぎのように行なった。

【0286】固形分濃度：前記水性分散液を真空乾燥機中150℃で1時間乾燥し、乾燥後の重量を乾燥前の水性分散液の重量に対する百分率で表した。

【0287】平均粒子径：レーザー光散乱粒径測定装置（大塚電子（株）製、商品名ELS-3000）を用いて測定した。

【0288】粒度分布：レーザー光散乱粒径測定装置（大塚電子（株）製、商品名ELS-3000）を用いて測定し、数平均粒子径 $d_n$ に対する重量平均粒子径 $d$

20  $w$ の比（ $d_w/d_n$ ）を粒度分布とした。

【0289】沈降安定性：前記水性分散液を25℃で60日間静置したのち、つぎのように評価した。

【0290】目視により分散状態に変化がないときを○とし、粒子が沈降して相分離が生じるが、振とうにより再分散が可能なときを△とし、さらに粒子が沈降して相分離が生じ、振とうしても再分散できないときを×とした。

【0291】結果を表2に示す。

【0292】実施例2～13

30 実施例1において、表2に示す重合条件を採用したこと以外は実施例1と同様の方法により、本発明のVdF系共重合体水性分散液をえ、実施例1と同様の試験を行なった。結果を表2に示す。

【0293】比較例1～6

実施例1において、表2に示す重合条件を採用したこと以外は実施例1と同様の方法により、VdF系共重合体水性分散液またはテトラフルオロエチレン-プロピレン共重合体水性分散液をえ、実施例1と同様の試験を行なった。結果を表2に示す。

40 【0294】

【表2】

表 2

		実施例													比較例					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	1	2	3	4	5	6
重合条件	供給モノマー(モル%)	VdF <sup>1)</sup>	80	80	80	80	100	80	75	72	75	80	75	80	75	72	75	40	-	-
		TFE <sup>1)</sup>	20	20	20	20	-	20	15	20	15	20	15	15	20	15	20	15	60	50
		CTFE <sup>1)</sup>	-	-	-	-	-	10	-	10	10	-	10	10	-	10	-	10	-	-
		HFP <sup>1)</sup>	-	-	-	-	-	-	8	-	-	-	-	-	-	-	8	-	-	-
		P <sup>1)</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50
	反応性乳化剤番号	1	2	3	4	5	5	5	5	5	5	7	6	5	-	-	-	-	5	5
	水に対する添加量(重量%)	1.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.5	0.01	0.1	0.5	0.5	-	-	-	-	1.0	1.0
	パーフルオロオクタン酸アンモニウム塩の水に対する添加量(重量%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	1.0	0.5	0.1	2.0	-	-
	重合圧力(kgf/cm <sup>2</sup> G)	10	10	10	10	20	10	8	8	8	8	10	8	8	10	8	8	8	8	10
	重合時間(hr)	20	27	25	23	36	24	25	21	30	50	26	25	26	20	23	21	16	13	68
試験	固形分濃度(重量%)	31.0	30.5	31.2	30.3	30.2	30.6	37.4	34.3	39.9	35.0	31.6	32.0	41.9	24.6	34.6	32.0	38.8	21.1	30.1
	平均粒子径(nm)	178.1	162.3	173.1	154.7	131.4	120.0	116.2	105.8	100.4	156.4	131.3	49.2	104.3	269.2	221.6	234.5	68.5	216.0	231.6
	粒度分布(dw/dn)	1.27	1.54	1.48	1.55	1.38	1.38	1.56	1.43	1.45	1.59	1.27	1.39	1.02	1.08	1.05	1.03	1.12	2.04	1.51
	沈降安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	△	×	△

1) VdF: ビニリデンフルオライド、TFE: テトラフルオロエチレン、CTFE: クロロトリフルオロエチレン、HFP: ヘキサフルオロプロピレン、P: プロピレン。

#### 【0295】実施例14

攪拌翼、冷却管、温度計を備えた内容量200ミリリットルの四つ口フラスコに、実施例7でえられたVdF系共重合体水性分散液70gを仕込み、これにシード重合の際の種粒子の安定性確保のために重合性乳化剤としてアルキルアリルスルホサクシネートのアルカリ塩(三洋化成工業(株)製、商品名エレミノールJS2)を樹脂固形分に対して0.5%添加した。攪拌下に水浴中で加温し、該フラスコ内の温度が80℃に達したところで、メタクリル酸メチル(以下、MMAと略す)モノマー11.2gとポリオキシエチレンメタクリル酸エステル(日本油脂(株)製、商品名PME400、エチレンオキサイドの付加モル数9)1.5gを該アルキルアリルスルホサクシネートのアルカリ塩の0.5%水溶液で乳化したエマルジョンを1時間かけて滴下した。その直後に、過硫酸アンモニウムの2%水溶液1ミリリットルを添加し重合を開始した。重合開始後3時間後に、前記フラスコ内の温度を85℃に上げ、1時間保持したのち冷却し、アンモニア水でpHを7に調整し、300メッシュの金網で濾過して青白色の本発明のVdF系シード重合体水性分散液をえ、つぎの試験を行なった。

【0296】試験はつぎのように行なった。

【0297】(1) VdF系シード重合体水性分散液についての試験

固形分濃度、平均粒子径: 実施例1と同じ方法により行なった。

【0298】粘度: B型粘度計により25℃で測定を行なった。

【0299】最低造膜温度(MFT): 熱勾配試験装置(理学工業(株)製)により連続な膜になったときの最低温度を測定した。

【0300】(2) 前記VdF系シード重合体水性分散液から成膜してえられたフィルムについての試験

透明性: 水性分散液を直径10cmのシャーレに、乾燥フィルムの膜厚が200μmになるように流し込み、80℃で24時間乾燥した。このフィルムの800nmの波長の光線透過率を測定し、つぎのように評価した。

【0301】透明(透過率90%以上)なときを○、半透明(透過率60~90%)なときを△、白濁(透過率60%以下)しているときを×とした。

【0302】耐水性: 前記フィルムを2cm×4cmに切出し、50℃の温水中に1週間浸漬して、下式により算出される重量の増加割合を吸水率とした。

【0303】吸水率(%) = (浸漬後重量 - 初期重量) / 初期重量 × 100

また、再乾燥後、下式により算出される重量の減少割合を溶出分率とした。

【0304】溶出分率(%) = (初期重量 - 再乾燥後重量) / 初期重量 × 100

(3) 前記VdF系シード重合体水性分散液からえられた塗膜についての試験

実施例14でえられた水性分散体の、樹脂固形分100重量部に対して、充填剤として酸化チタン(石原産業(株)製、商品名CR90)50重量部、分散剤としてディスコートH-14(日本乳化剤(株)製)2重量部、凍結防止剤としてエチレングリコール1重量部、消

泡剤としてFSアンチフォーム013B(日本乳化剤(株)製)0.5重量部、増粘剤としてSNシックナーA-818(サンノブコ(株)製)0.5重量部、成膜助剤としてテキサノールCS12(チッソ(株)製)10重量部を加え、ディスパー攪拌機を用いて充分混合して塗料を製造し、つぎの試験を行なった。

【0305】光沢：えられた塗料を、ガラス板上に、アプリケーションを用いて、塗膜厚さが20 $\mu$ mになるように伸展し、室温で一週間乾燥後、光沢計(スガ試験器(株)製)を用いて反射角60°の光沢を測定した。

【0306】耐候性：えられた塗料を水性エポキシ樹脂シーラーEM-0150(三洋化成工業(株)製)でシーラー処理したスレート板上にエアレスブレーガンにて乾燥後の塗膜の厚さが100 $\mu$ mになるように塗布した。塗布したスレート板は、室温にて24時間乾燥したのち、80℃で2時間乾燥した。この塗板を促進耐候性試験装置(SUV)中で1000時間経過後の光沢保持率を測定し、つぎのように評価した。

【0307】光沢保持率が80%以上のときを○、光沢保持率が60~80%のときを△、光沢保持率が60%以下のときを×とした。

\*

表 3

\*【0308】耐アルカリ性：耐候性試験と同様の方法によりえられた塗板を、3%NaOH水溶液に、50℃で一週間浸漬後の塗膜の着色、膨れを目視により判定した。

【0309】耐酸性：耐候性試験と同様の方法によりえられた塗板を、1%酸性溶液に50℃で一週間浸漬後の塗膜の着色、フクレを目視により判定した。

【0310】結果を表3に示す。

【0311】実施例15~17

10 実施例14において、表3に示すシード重合の条件を採用したこと以外は、実施例14と同様の方法により本発明のVdF系シード重合体水性分散液をえ、実施例14と同様の試験を行なった。結果を表3に示す。

【0312】比較例7~8

実施例14において、表3に示すシード重合の条件を採用したこと以外は、実施例14と同様の方法によりVdF系シード重合体水性分散液をえ、実施例14と同様の試験を行なった。結果を表3に示す。

【0313】

【表3】

		実 施 例				比 較 例	
		14	15	16	17	7	8
シード重合の条件	使用した水性分散液の種類	実施例7でえられた水性分散液	実施例9でえられた水性分散液	実施例13でえられた水性分散液	実施例12でえられた水性分散液	比較例2でえられた水性分散液	比較例4でえられた水性分散液
	使用量(g)	70	70	70	70	70	70
	MMA(g)	11.2	12.0	12.6	9.6	10.4	11.6
	PME400(g)	1.5	1.6	1.7	1.3	1.4	1.6
試験	固形分濃度(重量%)	42.8	45.9	47.8	38.6	41.1	44.2
	粘度(CP)	56	100	110	68	10	83
	平均粒子径(nm)	136.3	120.5	126.1	60.2	277.9	87.3
	最低造膜温度(℃)	43	42	39	36	59	47
	透 明 性	○	○	○	○	△	×
	吸水率(%)	1.8	2.3	3.2	1.5	13.7	24.6
	溶出分率(%)	0.5	0.3	0.3	0.2	2.6	8.3
	光沢(60°G)	75	78	76	78	56	32
	耐 候 性	○	○	○	○	○	△
	耐 酸 性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐アルカリ性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	わずかにフクレ	フクレ、着色



【0314】表3の結果から明らかなように、反応性のないパーフルオロオクタン酸アンモニウム塩のみを乳化剤としたばあいには、少量の使用では粒子径が大きくなり高光沢塗膜はえられておらず、多量に使用したばあいには成膜されたフィルムの透明性が低下し、塗膜の光沢がでないことがわかる。また塗膜の耐水性、耐候性の低下も認められる。

【0315】これに対して本発明のように、反応性乳化剤を用いたばあいには、前記性質をいずれも満足するのみならず、同一組成の樹脂でもMFTの低い水性分散体塗膜がえられている。

【0316】

【発明の効果】本発明のVdF系共重合体水性分散液は、該分散液中のVdF系共重合体の平均粒子径が200nm以下と小さく、該分散液の固形分濃度が30～60%と高いものであり、沈降安定性に優れている。

【0317】また、本発明のVdF系共重合体水性分散液の製法は、反応性乳化剤とVdF単量体とを共重合させることにより、VdF系共重合体の平均粒子径が200nm以下と小さく、該分散液の固形分濃度が30～60%と

\*0%と高く、沈降安定性に優れた該分散液を製造する方法を提供できる。

【0318】さらに本発明のVdF系シード重合体水性分散液は、該分散液中のVdF系シード重合体の平均粒子径が250nm以下と小さく、該分散液の固形分濃度が30～60%と高いものであり、沈降安定性に優れ、該分散液からえられるフィルムは透明性に優れ、耐水性がよく、また該分散液からえられる水性塗料は、高光沢性で、耐候性、耐酸性、耐アルカリ性に優れたものである。

【0319】さらにまた本発明のVdF系シード重合体水性分散液の製法は、VdF単量体と反応性乳化剤とを共重合させてえられたVdF系共重合体の粒子の存在下に、エチレン性不飽和単量体をシード重合させてえられるVdF系シード重合体水性分散液の製法を提供でき、該分散液中の該VdF系シード重合体の平均粒子径が250nm以下と小さく、該分散液の固形分濃度が30～60%と高いもので、沈降安定性に優れた該分散液を製造する方法を提供できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 214/22	MKM			
216/14	MKZ			
220/62	MLQ			
228/02	MNR			
// C 0 8 F 2/44	MCS			
(72)発明者 米井 康史			(72)発明者 清水 義喜	
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン			大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン	
工業株式会社淀川製作所内			工業株式会社淀川製作所内	
(72)発明者 井本 克彦			(72)発明者 荒木 孝之	
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン			大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン	
工業株式会社淀川製作所内			工業株式会社淀川製作所内	
			(72)発明者 近藤 昌宏	
			大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン	
			工業株式会社淀川製作所内	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**